

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-321299

(43)Date of publication of application : 11.11.2003

(51)Int.Cl.

C30B 29/62  
C30B 1/04  
H01L 31/04

(21)Application number : 2002-124332

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 25.04.2002

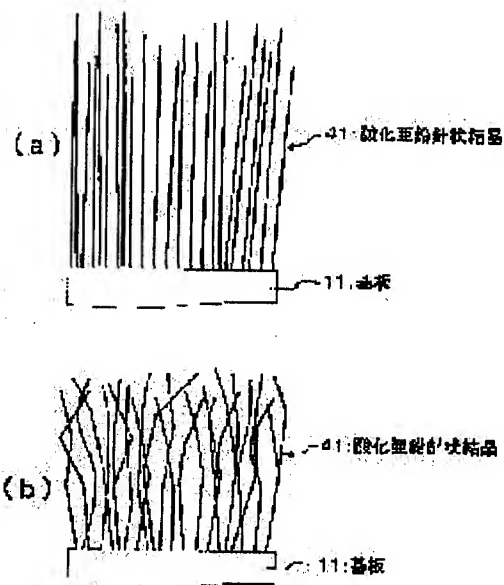
(72)Inventor : KONAKAHARA KAORU  
DEN TORU

(54) ZINC OXIDE NEEDLE CRYSTAL, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a whisker film (zinc oxide needle crystal) growing in the vertical direction on a substrate, and to provide a photoelectric conversion device using the zinc oxide needle crystal film as an electrode.

SOLUTION: The substrate, which is a zinc plate or on whose surface a zinc film is formed, is heat-treated under an oxidizing atmosphere gas to grow the zinc oxide needle crystal on the surface of the substrate, thus producing the zinc oxide needle crystal. Moreover, this zinc oxide needle crystal is used as an n-type charge transporting layer for the photoelectric conversion device.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Zinc oxide needle crystals grown-up on a base in which a zinc film was formed in a zinc plate or the surface.

[Claim 2]The zinc oxide needle crystals according to claim 1 where not less than 70% of axes [ not less than 60 degrees of ] of said zinc oxide needle crystals stand to a base.

[Claim 3]The zinc oxide needle crystals according to claim 1 to 2 in which a diameter is characterized by not less than 5-nm 1 micrometer or less and an aspect ratio being ten or more as for said zinc oxide needle crystals.

[Claim 4]The zinc oxide needle crystals according to claim 1 to 3 having a conductive layer between said base and said zinc oxide needle crystals.

[Claim 5]The zinc oxide needle crystals according to claim 4, wherein said conductive layer is a transparent electrode.

[Claim 6]In a manufacturing method which grows up zinc oxide needle crystals on a base, and manufactures zinc oxide needle crystals, A manufacturing method of zinc oxide needle crystals, wherein said base grows up zinc oxide needle crystals into said base surface by forming a zinc film in zinc or a base surface, and heat-treating said base under oxidizing atmosphere gas.

[Claim 7]A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 6 characterized by including oxygen in said controlled atmosphere with a partial pressure of 0.01 Pa or more and 10000 Pa or less in a controlled atmosphere which oxidizes said zinc plate or said zinc film.

[Claim 8]A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 7, wherein the ranges of said oxygen tension are not less than 10 Pa and 1000 Pa or less.

[Claim 9]A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 6 to 8, wherein heat treatment temperature of said zinc plate or said zinc film is not less than 400 \*\* and 800 \*\* or less.

[Claim 10]A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 6 to 9, wherein heat treatment temperature of said zinc plate or said zinc film is not less than 450 \*\* and 600 \*\* or less.

[Claim 11]A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 6 to 10, wherein said zinc film is formed on said base by plating.

[Claim 12]A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 6 to 11, wherein said zinc film includes a projection of zinc with a diameter of 100 nm or less on the surface.

[Claim 13]A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 6 to 12 in which, as for said zinc oxide needle crystals, a diameter is characterized by not less than 5-nm 1 micrometer or less and an aspect ratio being ten or more.

[Claim 14]A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 6 to 13, wherein not less than 70% of axes [ not less than 60 degrees of ] of said zinc oxide needle crystals

stand to a substrate.

[Claim 15] A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 6 to 14 performing said heat treatment at the same temperature.

[Claim 16] A manufacturing method of the zinc oxide needle crystals according to claim 6 to 14 performing said heat treatment in two steps, the degree of low temperature, and high temperature.

[Claim 17] A photoelectric conversion device, wherein zinc oxide needle crystals of a statement are used for any 1 paragraph of claims 1-5 as said n type charge transport layer between substrates of a couple in a photoelectric conversion device which has a n type charge transport layer, a light absorption layer, and a p type charge transport layer.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]**This invention relates to the photoelectric conversion device which used the manufacturing method of zinc oxide needle crystals, zinc oxide needle crystals, and it.

**[0002]**Zinc oxide needle crystals are applicable to a various field from having the acute nature at a tip, single crystal nature, and large surface area. Especially the zinc oxide needle crystals by the manufacturing method of this invention can be used suitably for a photoelectric conversion device.

**[0003]**

**[Description of the Prior Art]**Conventionally a zinc oxide for many years Paints, a paint, printer's ink, cosmetics, drugs, It is used as dental materials etc., and also is used for broad fields, such as the sensitizing agent for electro photography, a semiconductor laser, UV cut material, a photocatalyst, a sensor, a surface acoustic wave filter, a camera exposure meter, and a photoelectric conversion device, using semiconductor nature, a photoconductivity, piezoelectricity, luminescence, and interface character.

**[0004]**As a method of generally manufacturing a zinc oxide film on a substrate, various methods, such as a sputtering technique, vacuum deposition, a CVD method, and plating, are known. For example, Mr. Isaki and others has reported having produced the zinc oxide film uniformly on the conductive substrate (Appl. Phys. Lett., Vol.68, No.17, 1996 2439, J. Electrochem. Soc., 146, and 4517 (1999).) J. Electrochem. Soc., 147 (1), 210 (2000), JP,8-217443,A, JP,8-260175,A.

**[0005]**There being also a means to produce zinc oxide needle crystals, for example, having used the vapor phase oxidation of metal zinc for "J. Crystal Growth, 102, and 965" (1990), and having manufactured the tetrapod-like \*\*\*\*\* needlelike lead crystal at 920 \*\* is reported. It has reported that the needle crystal of the zinc oxide which uses an atmosphere release type CVD method for "Jpn.J.Appl.Phys., Vol.38(1999)pp.L586" and in which length amounts to them at 1.5 micrometers in diameter at 100 micrometers can be manufactured.

**[0006]**It is also possible by heat-treating, after forming a zinc film on a substrate to form a zinc oxide film. About the formation method to the substrate top of metal membranes, such as zinc, although the vacuum deposition method by resistance heating etc., a sputtering technique, plating, etc. are mentioned, having grown up the metal whisker from metal membranes, such as zinc, tin, and copper, especially in this is reported. A tin whisker arises from the tinning layer in an electric circuit, and the electric circuit having connected with another plating layer too hastily by the cause of having adhered and contacted, or having malfunctioned is reported.

**[0007]**As plating used for an electric circuit, although many low melting point heavy metals, such as zinc and tin, are used, a needle crystal, i.e., a whisker, may arise from the plating surface under environmental influence, such as temperature and humidity, plating, and the influence of the remaining stress of an electric circuit component. By this chance, the research relevant to a metal whisker has been completely made [ that it is various and ] since around 1952. It is also reported

that the whisker otherwise arose from metal membranes, such as zinc formed by vacuum deposition, weld slag, etc. and tin, under the environment where it has a high temperature, humidity, etc. (crystal engineering handbook KYORITSU SHUPPAN, Inc. P.217, JP,10-244217,A).

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the method of heating the metal of the above-mentioned conventional technology and carrying out oxidation condensation in the gaseous phase, although needle crystal powder is compounded, it was not able to grow up a needle crystal on the substrate. Although the needle crystal film which has a stacking tendency is producible in the atmosphere type open sand mold CVD method using the above-mentioned organic matter raw material, Since only a zinc-oxide-needle-crystals film about several micrometers in diameter is obtained by this process and it used the organic matter raw material by the case where a substrate is silicon on sapphire, there was a problem that it was high-cost.

[0009]This invention was made in view of the above-mentioned conventional problem, and the purpose can grow up zinc oxide needle crystals on the substrate of various sorts, and there is in moreover providing the manufacturing method of the zinc oxide needle crystals which can be manufactured by low cost.

[0010]Another purpose of this invention is to provide the manufacturing method of the zinc oxide needle crystals which made growth density and a growth direction control.

[0011]Another purpose of this invention is to provide zinc oxide needle crystals and the photoelectric conversion device which used it.

[0012]

[Means for Solving the Problem]In order that zinc oxide needle crystals of this invention may solve an aforementioned problem, it is growing up on a base in which a zinc film was formed in a zinc plate or the surface.

[0013]A manufacturing method of zinc oxide needle crystals of this invention, In a manufacturing method which grows up zinc oxide needle crystals on a base, and manufactures zinc oxide needle crystals, a zinc film is formed in zinc or a base surface, and said base is characterized by growing up zinc oxide needle crystals into said base surface by heat-treating said base under oxidizing atmosphere gas.

[0014]In a photoelectric conversion device with which a photoelectric conversion device of this invention has a n type charge transport layer, a light absorption layer, and a p type charge transport layer between substrates of a couple, the above-mentioned zinc oxide needle crystals are used as said n type charge transport layer.

[0015]In the above-mentioned zinc oxide needle crystals, a diameter of a needle crystal is not less than 5 nm 1 micrometer or less, and zinc oxide needle crystals whose aspect ratio is ten or more are preferred. Zinc oxide needle crystals where not less than 60 degrees of axes of not less than 70% of needle crystal stand to a substrate are preferred.

[0016]

[Embodiment of the Invention]Next, an embodiment of the invention is described in detail with reference to drawings. First, the main features of the manufacturing method of the zinc oxide needle crystals in this invention are growing up zinc oxide needle crystals from the surface of a zinc plate, or the surface of a zinc film by heat-treating the base which formed the zinc plate or the zinc film in the controlled atmosphere which oxidizes zinc. The main features of the photoelectric conversion device in this invention are using for an electronic transition type charge transport layer the zinc oxide needle crystals which can be smoothly carried out by transfer and movement of an electron and a hole.

[0017]First, the zinc oxide needle crystals of this invention are explained. A needle crystal is what is called a whisker, and indicates the needle crystal included a needle single crystal or spiral transition without a defect, etc. As shown in drawing 1 (a), that many needle crystals grew up to be from one point in which a needle crystal includes the shape of a tetrapod, the thing formed in arborescence

as shown in drawing 1 (b), or the thing which broke as shown in drawing 1 (c), and grew up to be a line is also contained.

[0018]A needle crystal is altogether contained by the pillar and the cone, and a cone what has a flat tip, the thing in which the tip is sharp, etc. Six-sided a triangular pyramid, a pyramid and a pyramid, what has a flat tip of the shape of other many pyramids, or its many pyramids, Although the triangular prism in which a triangular prism, the square pole, the hexagonal prism, the other multiple column, or the tip sharpened, a square pole, a hexagonal prism, the shape of another multiple pillar, what is [ the tip ] flat, etc. are contained and such polygonal line-like structures are also included further, the shape of the section of zinc oxide needle crystals tends to become a hexagon easily.

[0019]The thing of roughness factors, such as a photoelectric conversion device, which has a large aspect ratio of the generated zinc oxide needle crystals, the minimum length which 10 or more and 100 or more are preferred when a thinner thing is liked, and passes along the center of gravity of the horizontal cutting plane of a needle crystal is also 1 micrometer or less -- if it can do, 100 nm or less and also 50 nm or less are preferred. In order to improve crystallinity, it is preferred to carry out c-axis oriented [ of the needle crystal ]. Here, in the case of the shape of a state circular [ the horizontal cutting plane of a needle crystal ], or circularly near, an aspect ratio shall mean the ratio of the length to a diameter, and, in the case of square shapes, such as a hexagon, the horizontal cutting plane of a needle crystal shall say the ratio of the length to the minimum length passing through the center of gravity of a cutting plane.

[0020]Next, the formation method of the zinc film used when growing up zinc oxide needle crystals is explained. Although it is [ that it is various as a method of forming the zinc film in this embodiment, and ], the formation method of the zinc film of plating suitable for forming a zinc film here is mentioned, and is explained in detail below.

[0021]Although electroplating, a hot-dipping method, the sherardizing method, etc. are mentioned about galvanization, about the galvanization in this embodiment, electroplating suitable for forming a zinc film with sufficient thickness is adopted. This uses two electrodes and produces a zinc film by dipping an electrode substrate in the electrolysis solution which zinc ion contained at least, and impressing potential. As a plating bath in this case, an alkaline bath, an acid-salt-ized zinc bath, etc. of a zincate way of the world or cyanide which removed cyanide ion are mentioned, for example.

[0022]Drawing 2 shows the example of the manufacturing device which plates with two electrodes. This manufacturing device forms a zinc film on the conductive substrate which is the cathode pole 22 by dipping the anode pole 21 and the cathode pole 22 in the electrolysis solution (plating bath) 23 in the beaker 24, and sending constant current. What is necessary is just to change electrolysis solvents, such as an electrolyte which zinc salt contained at least and its electrolytic concentration, IPA, and water, electrolytic current density, the temperature of an electrolysis solution, electroplating time, the convection conditions of an electrolysis solution, etc. as these manufacturing conditions.

[0023]For example, when using a cyanide bath for an electrolysis solution and producing a zinc film, As a presentation of the plating bath, a zinc oxide, for example 0.455 mol/L - 0.577 mol/L, Zinc is 0.459 mol/L - 0.573 mol/L, and 1.53mol/L-2.14mol/L, and sodium hydroxide have [ a sodium cyanide ] 1.87 mol/L - preferred 2.25 mol/L. As for pH, adjusting to 13-15 is preferred. As conditions for electroplating, electrolytic current density has 5 mA/cm<sup>2</sup> - preferred 80 mA/cm<sup>2</sup>. As for electrolysis solution temperature, when water is used as an electrolysis solvent, it is preferred to set it as 25 \*\* - 30 \*\* using the mantle heater 25. Although a zinc projection with a diameter of 100 nm or less may exist on the surface of a zinc film according to manufacturing conditions, this may serve as the growth starting point of zinc oxide needle crystals.

[0024]Next, the heat treating method of the zinc film (or zinc plate) for growing up zinc oxide needle crystals is explained. Drawing 3 shows an example of the manufacturing installation of the zinc oxide needle crystals by heat treatment. The heat treating method which heat-treats in the controlled atmosphere which oxidizes the zinc plate or zinc film of this embodiment is explained in detail using

drawing 3. First, \*\*\*\*\* 13, such as \*\*\*\*\*, are inserted in the electric furnace 17, and the substrate holder 12 holding the substrate 11 is further installed into the \*\*\*\*\* 13. The two gas introduction lines 14 and 15 are installed in the end on the left-hand side of \*\*\*\*\* 13, and the flueing line 16 is installed in a right-hand side end. As for the substrate 11, a zinc film is formed on a zinc plate or a substrate.

[0025]Although not illustrated in drawing 3, it has the gas bomb etc. which make a control device, a thermo couple, a oxidizing gas, inactive gas, etc. which control the vacuum pumping system which performs exhaust air from \*\*\*\*\* 13, and temperature flow into \*\*\*\*\* 13. It uses for the gas introduction line A14 flowing oxidizing gases, such as oxygen, and the gas introduction line B15 making inactive gas, such as argon and nitrogen, flow. First, evacuation is performed for the gas in \*\*\*\*\* 13 from the flueing line 16.

[0026]Next, let the gas introduction line A14 pass, for example, oxygen gas is made to flow, and the inflow of the carrier gas is set as several ml/min – several liters / min. Evacuation is performed from the flueing line 16 so that it can hold to the oxygen tension as the request in \*\*\*\*\* 13 on this condition. In this state, it lets the gas introduction line B15 pass, for example, argon gas is flowed into \*\*\*\*\* 13, and the inflow of that carrier gas is set as several ml/min – several liters / min. Evacuation is performed from the flueing line 16 so that the total pressure power which includes the oxygen tension in \*\*\*\*\* 13 on this condition can be held to 1 atmosphere.

[0027]Subsequently, although how to grow up zinc oxide needle crystals by heat-treating the substrate 11 using the electric furnace 17 is explained, In this embodiment, two kinds of manufacturing methods of the two-step growth which performs heat treatment in the growth, the degree of low temperature, and hypoxia pressure which perform heat treatment at the same temperature, and heat treatment at high temperature one by one are mentioned and explained. First, about growth of the zinc oxide needle crystals of heat treatment at the same temperature, the optimal oxygen tension for growing up zinc oxide needle crystals from the substrate with which the zinc plate or the zinc film was formed, and heat treatment temperature are set up.

[0028]Although types of gas other than oxygen are chosen and it is made to flow into \*\*\*\*\* 13 to 1 atmosphere, inactive gas, such as argon gas, is preferred especially here. Although it is preferred that oxygen tension is 0.01 Pa or more 10000 Pa or less in this case, it is preferred that it is not less than 10 Pa especially 1000 Pa or less. Next, as for especially this growing temperature, although it is possible to hold the substrate 13 with which the zinc plate or the zinc film was formed by heating using the electric furnace 17 at not less than 400 \*\* 800 \*\* or less, and to grow up zinc oxide needle crystals from the substrate 11, not less than 450 \*\* 600 \*\* or less is preferred. This heat treatment is performed for several minutes – several hours, after that, temperature is lowered and the substrate 11 is taken out. Zinc oxide needle crystals as shown in drawing 4 (a) or drawing 4 (b) by the above method grow long and slender with high density from the substrate 11.

[0029]Next, the two-step growth which performs heat treatment (it is hereafter indicated as heat treatment of a single step eye) in the degree of low temperature and hypoxia pressure and heat treatment (it is hereafter indicated as the second step of heat treatments) at high temperature one by one as mentioned above is explained. Heat treatment of a single step eye is heat treatment performed in order to produce the growth start site of zinc oxide needle crystals under the conditions of the degree of low temperature, and hypoxia pressure, and the second step of heat treatments are heat treatments performed in order to grow up zinc oxide needle crystals from said growth start site under the conditions of high temperature.

[0030]Although it is about the conditions of two-step growth, the optimal oxygen tension for growing up zinc oxide needle crystals from the substrate with which the zinc plate or the zinc film was formed, and heat treatment temperature are set up. Although types of gas other than oxygen are chosen and it is made to flow into \*\*\*\*\* to 1 atmosphere, inactive gas, such as argon gas, is preferred especially here. In heat treatment of a single step eye, the substrate 11 with which the zinc plate or the zinc film was formed is held at not less than 500 \*\* 550 \*\* or less, and oxygen

tension is held to 0.01 Pa or more 10 Pa or less. By heat-treating a single step eye under these conditions for several minutes – several hours, not less than several 10-nm the zinc oxide needle crystals whose aspect ratio it is 50 nm or less and is ten or more are grown up, and the substrate 11 to a diameter serves as a growth start site of the zinc oxide needle crystals in this invention. [0031]Then, the second step of heat treatments are performed. In a heat treatment process, the controlled atmosphere in \*\*\*\*\* 13 is set as 1 atmosphere using inactive gas, such as argon gas, like a single step eye, and oxygen tension is set as the not less than 100-Pa range of 10000 Pa or less. About heat treatment temperature, it holds at not less than 500 \*\* 600 \*\* or less, and heat treatment is performed for several minutes – several hours. Zinc oxide needle crystals as shown in drawing 4 (a) and (b) by this method grow long and slender from a substrate with high density from the substrate 11. In order to grow up the zinc oxide needle crystals of several 10 – the diameter of 100 nm of numbers with high density, it is preferred that the surface density of the start site of crystal growth is below more than  $10^8/\text{cm}^2$ , and  $10^{12}/\text{cm}^2$ .

[0032]If it can be equal to heating as a substrate, there is no restriction in particular and it is selectable according to the purpose. For example, it may be usable and the substrate which provided the conductive layer on it, of course may be sufficient as oxide single crystals, such as semiconductor substrates, such as glass and Si, MgO, sapphire, or a sintered carrier. Substrate shape may not be restricted to tabular and a cylindrical thing and the thing of tape shape like Kapton may be sufficient as it.

[0033]Next, the photoelectric conversion device using zinc oxide needle crystals is explained. Drawing 5 shows the example of composition of the photoelectric conversion device in this embodiment. In drawing 5, the light absorption layer which 54 adjoined the substrate with an electrode, 51 adjoined zinc oxide needle crystals, and 52 adjoined the surface of the zinc oxide needle crystals 51, and was formed, the charge transport layer of a p type [ 53 ], and 55 are substrates with an electrode. The substrates 54 and 55 with an electrode consist of a glass substrate in which the transparent electrode was provided, for example. The zinc oxide needle crystals 51 are manufactured with the above manufacturing methods, and are used as a n type charge transport layer.

[0034]When the particle crystal layer of the zinc oxide needle crystals 51 and a Graetzel type cell by this invention is compared here, there is little probability which will be scattered about by a grain boundary by the time the electron and hole which the direction of the zinc oxide needle crystals 51 generated by optical pumping move to a collector. Since the zinc oxide needle crystals 51 grew from the zinc film, it is hard to produce a grain boundary, and transfer and movement of an electron and a hole are smooth. Since a minimum diameter is thin and an aspect ratio is large, also in a single crystal state, the surface area of the zinc oxide needle crystals 51 becomes large.

[0035]Since the opening of the zinc oxide needle crystals 51 is comparatively linear, it is convenient for being filled up with the electrolyte which functions as the p type charge transport layer 53, or a p-type semiconductor. That is, in the case of an electrolyte, diffusion of iodine ion etc. is quick, and the permeate lump to the opening of the zinc oxide needle crystals 51 is early. moreover -- the case of solids [ charge transport layer / 53 / p type ], such as CuI and  $\text{Cu}_2\text{O}$ , -- the opening of the zinc oxide needle crystals 51 -- deep -- until -- it can be filled up quickly. The minimum diameter of the zinc oxide needle crystals 51 is 50 nm or less, and, as for an aspect ratio, it is preferred that it is 100 or more. It is preferred that not less than 70% of these zinc oxide needle crystals stand 60 degrees or more to a substrate.

[0036]It is better to show a conductive layer in a substrate face, when using the zinc oxide needle crystals by this invention for the element which sends the electrical and electric equipment. When using for an optoelectric transducer especially, the transparent direction of the conductive layer of a substrate and a substrate face is preferred. Tin oxide, a zinc oxide, etc. which were doped by ITO and the n type as a conductive layer in this case are preferred.



[0037]About a p type charge transport layer, when the zinc oxide needle crystals 51 are used for a n type charge transport layer, it is necessary to produce the p type charge transport layer 53 on both sides of the light absorption layers 52, such as coloring matter. It is preferred to use redox couples, such as  $I^-/I_3^-$  and  $Br^-/Br_3^-$ , for the p type charge transport layer 53 like a wet solar cell. Even when using redox, there is the method of using not only a simple solution system but carbon powder as a holding material, or gelling an electrolyte. There is also a method using fused salt or ion-conductive polymer. P-type semiconductors, such as electric field polymerization organic polymer, CuI, CuSCN,  $Cu_2O$ , and NiO, can also be used as a method of conveying an electron (hole).

[0038]Since the p type charge transport layer 53 needs to enter the opening in the zinc oxide needle crystals 51 in which the light absorption layer 52 was formed on the surface, when producing the charge transport layer 53, the infiltration process which can be used for a fluid, polymers, etc., electrodeposition, a CVD method which can be used for the solid charge transport layer 53, etc. are suitable.

[0039]About an electrode, an electrode is provided so that the p type charge transport layer 53 and the zinc oxide needle crystals 51 may be adjoined. An electrode may be provided all over the outside of these layers, and may be provided in part. It is better to provide an electrode the whole surface from a viewpoint of holding the p type charge transport layer 53, when the p type charge transport layer 53 is not a solid. It is preferred to provide catalysts, such as Pt and C, in it, for example, in order to make a redox couple return to the surface of the electrode which adjoins a charge transport layer efficiently.

[0040]As an electrode by the side of light incidence, the transparent electrode which becomes an indium tin multiple oxide and the tin oxide from what etc. doped fluoride can be used conveniently. When resistance of the charge transport layer which touches the electrode by the side of light incidence is low enough, it is also possible to provide an electrode partial as an electrode by the side of light incidence, for example, a finger electrode etc. The metal electrode which consists of Cu, Ag, aluminum, etc. can be conveniently used for the electrode which is not on a light incidence side.

[0041]About a substrate, the construction material of a substrate and thickness can be suitably designed according to the endurance required of a photovoltaic device. The substrate by the side of light incidence can use a glass substrate, a plastic plate, etc. conveniently, as long as it is translucency. As a substrate which is not on a light incidence side, a metal substrate, a ceramic substrate, etc. can be used suitably. It is preferred to provide the antireflection film which consists of  $SiO_2$  etc. in the surface of the substrate by the side of light incidence.

[0042]It may be made not to form the substrate of a separate member with an electrode by making the electrode mentioned above serve as the function as a substrate.

[0043]

[Example]Next, the example of this invention is described. Zinc oxide needle crystals were produced in Examples 1-3, and the photoelectric conversion device was produced in Example 4.

[0044](Example 1) Example 1 explains the example into which zinc oxide needle crystals were grown up from the zinc plate by heat treatment using the device of drawing 3. First, \*\*\*\*\* 13 was inserted in the electric furnace 17 in the manufacturing installation shown in drawing 3, and the substrate holder 12 holding the substrate (zinc plate) 11 was further installed into the \*\*\*\*\* 13. Two gas introduction lines were installed in the end on the left-hand side of \*\*\*\*\* 13, and the flueing line 16 was installed in the right-hand side end. It used for the gas introduction line A14 flowing oxygen gas, and the gas introduction line B15 making argon gas flow, the gas in \*\*\*\*\* 13 was exhausted from the flueing line 16, and evacuation of the total pressure power in \*\*\*\*\* 13 was carried out to 1 Pa or less.

[0045]Next, oxygen gas was made to flow through the gas introduction line A14, and the inflow of

the carrier gas was set as 100 ml/min. It adjusted performing evacuation from the flueing line 16 so that the oxygen tension in \*\*\*\*\* 13 can be held to 100 Pa on this condition. Argon gas was also made to flow into \*\*\*\*\* 13 through the gas introduction line B15 in this state, and the carrier gas flow of the gas introduction line B15 was adjusted so that total pressure power including the oxygen tension in \*\*\*\*\* 13 could be held to 1 atmosphere.

[0046]Subsequently, the zinc plate 11 was held at 600 \*\* using the electric furnace 17, and it heat-treated in this state for 1 hour. Then, that temperature was lowered and the zinc plate 11 was taken out from \*\*\*\*\* 13.

[0047]The place which observed the taken-out zinc plate 11 by FE-SEM (Field Emission - Scanning Electron Microscope : field emission scanning electron microscope), Zinc oxide needle crystals as shown in drawing 4 (a) and (b) on the surface of the zinc plate 11 were growing. The diameter of the needle crystal at this time was 20-200 nm, and the thickness of the needle crystal had the direction a little thicker than near the tip near a root. The length of zinc oxide needle crystals is 5-20 micrometers, and not less than 70% of the zinc oxide needle crystals stood 60 degrees or more to the substrate 11.

[0048]The result which was used based on this condition and to which substrate temperature, oxygen tension, and reaction \*\*\*\*\* were changed, Substrate temperature is [ the total pressure of not less than 100 Pa 10000 Pa or less and \*\*\*\*\* of the oxygen tension near the not less than 400 \*\* 800 \*\* or less and near the substrate of more than 1000 Pa ] below 100000 Pa, and ten or more good zinc oxide needle crystals were obtained for the aspect ratio at 200 nm or less in diameter. Not less than 70% of the zinc oxide needle crystals stood 60 degrees or more to the substrate 11.

[0049](Example 2) In Example 2, when a zinc film heat-treats the substrate formed by galvanization explains the example into which zinc oxide needle crystals were grown up. About the galvanization in Example 2, electroplating suitable for forming the zinc film which has sufficient thickness using the manufacturing device of drawing 2 was adopted. This is the method of producing a zinc film by using two electrodes, dipping an electrode substrate in the electrolysis solution which zinc ion contained at least, and impressing potential.

[0050]In the manufacturing device of drawing 2, a zinc film forms on the conductive substrate which is the cathode pole 22 by dipping the anode pole 21 and the cathode pole 22 in the electrolysis solution 23 in the beaker 24 as mentioned above, and sending constant current. What is necessary is just to change electrolysis solvents, such as an electrolyte which zinc salt contained at least and its electrolytic concentration, IPA, and water, electrolytic current density, the temperature of an electrolysis solution, electroplating time, the convection conditions of an electrolysis solution, etc. as these manufacturing conditions.

[0051]In this example, as a presentation of a plating bath, sodium hydroxide of 2.25 mol/L was added into the mixed liquor of the zinc oxide of 0.577 mol/L, the zinc of 0.573 mol/L, and the sodium cyanide of 2.14 mol/L, and pH was adjusted to 13-15. This electrolysis solution 23 was set as 25 \*\* - 30 \*\* using the mantle heater 24, and the electrically-conductive-glass board (F dope SnO<sub>2</sub>, 10ohm/\*\*) was made into the cathode pole 22, and it dipped in that electrolysis solution 23

by making a zinc plate into the anode pole 21. The electrolytic current of 60mA[ /cm ]<sup>2</sup> was sent for 800 seconds, and the zinc film of about 20 micrometers of thickness was formed on the electrically-conductive-glass board. On the zinc membrane surface, the projection with a diameter of 100 nm or less existed mostly.

[0052]Then, it heat-treated using the manufacturing installation of the zinc oxide needle crystals by heat treatment shown in drawing 3 like Example 1. First, the substrate holder 12 holding the substrate 11 in which the zinc film was formed into \*\*\*\*\* 13 inserted in the electric furnace 17 was installed, and it used for the gas introduction line A14 flowing oxygen gas, and the gas introduction line B15 making argon gas flow. First, the gas in \*\*\*\*\* 13 was exhausted from the

flueing line 16, and evacuation of the total pressure power in \*\*\*\*\* 13 was carried out to 1 Pa or less.

[0053]Next, oxygen gas was made to flow through the gas introduction line A14, and the inflow of the carrier gas was set as 100 ml/min. It adjusted performing evacuation from the flueing line 16 so that the oxygen tension in \*\*\*\*\* 13 can be held to 100 Pa on this condition. In this state, argon gas was also made to flow into \*\*\*\*\* 13 through the gas introduction line B15, and the carrier gas flow of the gas introduction line B15 was adjusted so that total pressure power including the oxygen tension in \*\*\*\*\* 13 could be held to 1 atmosphere. Next, said substrate 11 was held at 600 \*\* using the electric furnace 17, and it heat-treated in this state for 1 hour. Then, that temperature was lowered and the substrate 11 was taken out from \*\*\*\*\* 13.

[0054]When the taken-out substrate 11 was observed by FE-SEM, zinc oxide needle crystals as shown in drawing 4 (a) and (b) on the substrate 11 surface were growing, but zinc oxide needle crystals grown-up from the projection with a diameter of 100 nm or less which is the starting point were also seen. The diameter of the needle crystal at this time was 20-200 nm, and the thickness of the needle crystal had the direction a little thicker than near the tip near a root. The length of the zinc oxide needle crystals is 10-30 micrometers, and it was standing 60 degrees or more to the substrate 11 the not less than 70%.

[0055]The result which was used based on this condition and to which substrate temperature, oxygen tension, and reaction \*\*\*\*\* were changed, Substrate temperature is [ the pressure of not less than 100 Pa 10000 Pa or less and a reaction vessel of the oxygen tension near the not less than 400 \*\* 650 \*\* or less and near the substrate of more than 1000 Pa ] below 100000 Pa, and ten or more good zinc oxide needle crystals were obtained for the aspect ratio at 200 nm or less in diameter. Not less than 70% of the zinc oxide needle crystals stood 60 degrees or more to the substrate 11.

[0056](Example 3) Example 3 explains the example into which zinc oxide needle crystals were grown up from the zinc plate by heat treatment which used two-step growth. \*\*\*\*\* 13 was inserted in the electric furnace 17 in the manufacturing installation of drawing 3, and the substrate holder 12 holding the zinc plate 11 was further installed into the \*\*\*\*\* 13. Two gas introduction lines were installed in the end on the left-hand side of \*\*\*\*\* 13, and the flueing line 16 was installed in the right-hand side end.

[0057]Although not illustrated in drawing 3, it has the gas bomb etc. which make a control device, a thermo couple, a oxidizing gas, inactive gas, etc. which control the vacuum pumping system which performs exhaust air from \*\*\*\*\* 13, and temperature flow into \*\*\*\*\* 13. It used for the gas introduction line A14 flowing oxygen gas, and the gas introduction line B15 making argon gas flow. First, the gas in \*\*\*\*\* 13 was exhausted from the flueing line 16, and evacuation of the total pressure power in \*\*\*\*\* 13 was carried out to 1 Pa or less.

[0058]Then, oxygen gas was made to flow through the gas introduction line A14, and the inflow of that carrier gas was set as 100 ml/min, and it adjusted, performing evacuation from the flueing line 16 so that the oxygen tension in \*\*\*\*\* 13 can be held to 1 Pa on this condition. In this state, argon gas was also made to flow into \*\*\*\*\* 13 through the gas introduction line B15, and the carrier gas flow of the gas introduction line B15 was adjusted so that total pressure power including the oxygen tension in \*\*\*\*\* could be held to 1 atmosphere.

[0059]Under these conditions, first, the zinc plate 11 was heated to 500 \*\*, and the single step eye was heat-treated for 10 minutes. At this time, the zinc oxide needle crystals whose aspect ratio a diameter is ten or more in not less than 10 nm 50 nm or less were growing from the substrate 11. This was made into the start site of the zinc oxide needle crystals in this invention. At this time, the surface density of the start site of crystal growth was  $10^8/\text{cm}^2$ .

[0060]Then, in order to perform the second step of heat treatments, after lowering the temperature of the zinc plate 11, the gas in \*\*\*\*\* 13 was again exhausted from the flueing line 16, and evacuation of the total pressure power in \*\*\*\*\* 13 was carried out to 1 Pa or less. Oxygen gas

was made to flow through the gas introduction line A14, and the inflow of that carrier gas was set as 100 ml/min, and it adjusted, performing evacuation from the flueing line 16 so that the oxygen tension in \*\*\*\*\* 13 can be held to 1000 Pa on this condition.

[0061]In this state, argon gas was also made to flow into \*\*\*\*\* 13 through the gas introduction line B15, and the carrier gas flow of the gas introduction line B15 was adjusted so that total pressure power including the oxygen tension in \*\*\*\*\* 13 could be held to 1 atmosphere. The zinc plate 11 was held at 600 \*\* under these conditions, and the second step of heat treatments were performed for 1 hour. Then, that temperature was lowered and the zinc plate 11 was taken out from \*\*\*\*\* 13.

[0062]When the taken-out zinc plate 11 was observed by FE-SEM, zinc oxide needle crystals as shown in drawing 4 (a) and (b) had grown to be the zinc plate 11 surface. The diameter of the needle crystal at this time was 20–200 nm, and the thickness of the needle crystal had the direction a little thicker than near the tip near a root. The length of the zinc oxide needle crystals is 5–20 micrometers, and it was standing 60 degrees or more to the substrate 11 the not less than 70%. At this time, the surface density of the start site of crystal growth was  $10^8/\text{cm}^2$ .

[0063]Substrate temperature [ in / it carries out based on this condition, and / heat treatment of a single step eye ], oxygen tension, As a result of changing reaction \*\*\*\*\*, as for the oxygen tension near the not less than 500 \*\* 550 \*\* or less and near the substrate, the pressure of substrate temperature of 1–Pa or more 10 Pa or less and a reaction vessel of more than 1000 Pa is below 100000 Pa, Ten or more good zinc oxide needle crystals were obtained for the aspect ratio at not less than 10 nm 50 nm or less, and the diameter of more than  $10^8/\text{cm}^2$  was [ density of these zinc oxide needle crystals ] below  $10^{12}/\text{cm}^2$ .

[0064]Then, as a result of also performing the second step of heat treatments, ten or more good zinc oxide needle crystals were obtained for the aspect ratio at 200 nm or less in diameter. At this time, that density of more than  $10^8/\text{cm}^2$  was below  $10^{12}/\text{cm}^2$ . Not less than 70% of the zinc oxide needle crystals stood 60 degrees or more to the substrate 11. However, all the conditions in the second step of heat treatments are the same as the second step of first heat treatment conditions.

[0065](Example 4) Example 4 explains the example which used this invention \*\*\*\* zinc oxide needle crystals for the Graetzel type photoelectric conversion device of drawing 5, and produced the photoelectric conversion device. First, a zinc film is formed in an electrically-conductive-glass board (F dope  $\text{SnO}_2$ , 10ohm/\*\*) with plating like Example 2.

Then, zinc oxide needle crystals were grown up by heat treatment like Example 2.

With an electrically-conductive-glass board, it is equivalent to one cell substrate of a photoelectric conversion device, for example, corresponds to the substrate 54 with an electrode of drawing 5. 450 \*\* and 1-hour annealing were performed for oxygen gas with the 100sccm sink, and this substrate was lowered to 80 \*\*.

[0066]While this substrate was taken out and temperature seldom fell, it dipped into the distillation ethanol in which  $\text{Ru}(\text{bipy})(\text{COOH})_2(\text{SCN})_2$  which is Ru complex was dissolved, and held for 30 minutes. As a result, coloring matter stuck to the zinc-oxide-needle-crystals surface. This coloring matter is equivalent to the light absorption layer 52 of drawing 5.

[0067]On the other hand, the redox couple performed cell production as a counter electrode using  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  using what carried out 1-nm weld slag membrane formation of the platinum on electrically conductive glass (F dope  $\text{SnO}_2$ , 10ohm/\*\*). In this case, the electrically conductive glass as a counter electrode is equivalent to the cell substrate of the other side of a photoelectric conversion device, for example, corresponds to the substrate 55 with an electrode of drawing 5. A redox solute tetrapropylammonium iodide (0.46M) and iodine (0.06M), The solvent used the mixed liquor (equivalent to the charge transport layer 53 of drawing 5) of ethylene carbonate (80vol%) and

acetonitrile (20vol%). The photoelectric conversion device which sandwiches this mixed liquor by the substrate and counter electrode zinc oxide needle crystals grew up to be, and is shown in drawing 5 was produced.

[0068]The cell was similarly assembled using the thing which applied the  $\text{TiO}_2$  powder which used the anatase type with a particle diameter of about 20 nm as the main ingredients as a comparative example, and was made to sinter. And when it irradiated with the xenon lamp light of 500W which attached the ultraviolet ray cut filter and the value of the photoelectric current by a photoelectric conversion reaction was measured, the direction of the cell of Example 4 was increasing [ the amount of photoelectric conversion per amount of unit coloring matter ] about 15% compared with the comparative example.

[0069]Things used in many fields, such as an electrochromic element and an electron source, are possible for zinc oxide needle crystals of this invention, and a manufacturing method for the same besides a photoelectric conversion device.

[0070]

[Effect of the Invention]As explained above, according to this invention, zinc oxide needle crystals can be grown up on the substrate of various sorts, and zinc oxide needle crystals can be produced by low cost. Growth density and a growth direction are controllable. By using the zinc oxide needle crystals of this invention for a photoelectric conversion device, photoelectric conversion efficiency can be improved and performance can be improved.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure showing the example of the zinc oxide needle crystals concerning this invention.

[Drawing 2]It is a figure showing an example of the manufacturing device of galvanization concerning this invention.

[Drawing 3]It is a figure showing the example of the manufacturing installation used for the manufacturing method of the zinc oxide needle crystals of this invention.

[Drawing 4]It is a figure showing the example of the zinc oxide needle crystals manufactured with the manufacturing method of this invention.

[Drawing 5]It is a sectional view showing an example of the photoelectric conversion device using the zinc oxide needle crystals of this invention.

[Description of Notations]

- 11 Substrate
- 12 Substrate holder
- 13 Coil
- 14 Gas introduction line A
- 15 Gas introduction line B
- 16 Flueing line
- 21 Anode pole
- 22 Cathode pole
- 23 Electrolysis solution (plating bath)
- 24 Beaker
- 25 Mantle heater
- 41 Zinc oxide needle crystals
- 51 Zinc oxide needle crystals
- 52 Light absorption layer
- 53 Charge transport layer
- 54 A substrate with an electrode
- 55 A substrate with an electrode

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-321299  
(P2003-321299A)

(43)公開日 平成15年11月11日(2003.11.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマコト <sup>*</sup> (参考)
C 3 0 B 29/62		C 3 0 B 29/62	D 4 G 0 7 7
1/04		1/04	5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2002-124332(P2002-124332)

(22)出願日 平成14年4月25日(2002.4.25)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 小中原 馨

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 100065385

弁理士 山下 穰平

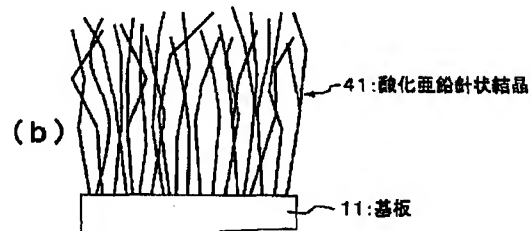
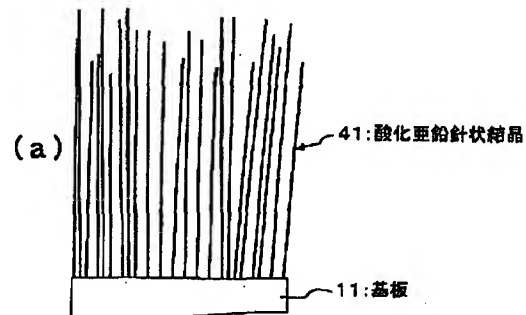
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化亜鉛針状結晶及びその製造方法、並びにそれを用いた光電変換装置

(57)【要約】

【課題】 基板上に垂直方向に成長するウイスカー膜  
(酸化亜鉛針状結晶)の製造方法を提供する。また、こ  
の酸化亜鉛針状結晶膜を電極として用いる光電変換装置  
を提供する。

【解決手段】 基体が亜鉛板もしくは基体表面に亜鉛膜  
を形成し、基体を酸化性雰囲気ガスの下で熱処理する事  
により、基体表面に酸化亜鉛針状結晶を成長させて酸化  
亜鉛針状結晶を製造する。また、光電変換装置のn型電  
荷輸送層として、この酸化亜鉛針状結晶を用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛板又は表面に亜鉛膜が形成された基体上に成長していることを特徴とする酸化亜鉛針状結晶。

【請求項2】 前記酸化亜鉛針状結晶の70%以上の軸が基体に対して60°以上立っている請求項1に記載の酸化亜鉛針状結晶。

【請求項3】 前記酸化亜鉛針状結晶は、直径が5nm以上1μm以下、アスペクト比が10以上であることを特徴とする請求項1～2に記載の酸化亜鉛針状結晶。

【請求項4】 前記基体と前記酸化亜鉛針状結晶との間に導電層を有する事を特徴とする請求項1～3に記載の酸化亜鉛針状結晶。

【請求項5】 前記導電層は透明電極であることを特徴とする請求項4に記載の酸化亜鉛針状結晶。

【請求項6】 基体上に酸化亜鉛針状結晶を成長させて酸化亜鉛針状結晶を製造する製造方法において、前記基体は亜鉛もしくは基体表面に亜鉛膜が形成され、前記基体を酸化性雰囲気ガスの下で熱処理する事により、前記基体表面に酸化亜鉛針状結晶を成長させる事を特徴とする酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項7】 前記亜鉛板又は前記亜鉛膜を酸化させる雰囲気ガスにおいて、前記雰囲気ガス中に酸素を0.01Pa以上、1000Pa以下の分圧で含む事を特徴とする請求項6に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項8】 前記酸素分圧の範囲は10Pa以上、1000Pa以下であることを特徴とする請求項7に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項9】 前記亜鉛板もしくは前記亜鉛膜の熱処理温度は、400℃以上、800℃以下であることを特徴とする請求項6～8に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項10】 前記亜鉛板もしくは前記亜鉛膜の熱処理温度は450℃以上、600℃以下であることを特徴とする請求項6～9に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項11】 前記亜鉛膜は、めっきにより前記基体上に形成されている事を特徴とする請求項6～10に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項12】 前記亜鉛膜は、表面に100nm以下の径の亜鉛の突起を含む事を特徴とする請求項6～11に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項13】 前記酸化亜鉛針状結晶は、直径が5nm以上1μm以下、アスペクト比が10以上であることを特徴とする請求項6～12に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項14】 前記酸化亜鉛針状結晶の70%以上の軸が基板に対して60°以上立っていることを特徴とする請求項6～13に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項15】 前記熱処理は、同一温度で行うことを特徴とする請求項6～14に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項16】 前記熱処理は、低温度と高温度の2段階で行うことを特徴とする請求項6～14に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項17】 一對の基板間に、n型の電荷輸送層、光吸収層、p型の電荷輸送層を有する光電変換装置において、請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶が、前記n型の電荷輸送層として用いられていることを特徴とする光電変換装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化亜鉛針状結晶の製造方法、酸化亜鉛針状結晶及びそれを用いた光電変換装置に関するものである。

【0002】酸化亜鉛針状結晶は、先端の先鋭性や単結晶性、大表面積を有する事から多方面の分野に適用可能である。特に、本発明の製造方法による酸化亜鉛針状結晶は光電変換装置に好適に用いることが可能である。

【0003】

【従来の技術】従来、酸化亜鉛は、古くから顔料、塗料、印刷インキ、化粧品、医薬品、歯科材料等として使用され、更に半導体性、光導電性、圧電性、発光性や界面的性質を利用して電子写真用感光剤、半導体レーザー、UVカット材料、光触媒、センサー、表面弾性波フィルター、カメラ露出計、光電変換装置等の幅広い分野に使用されている。

【0004】一般的に基板上に酸化亜鉛膜を製造する方法としては、スパッタ法、蒸着法、CVD法、めっき等の様々な方法が知られている。例えば、伊崎氏らが導電性基板上に酸化亜鉛膜を均一に作製した事を報告している(Appl. Phys. Lett., Vol.68, No.17, 1996 2439, J. Electrochem. Soc., 146, 4517 (1999), J. Electrochem. Soc., 147(1), 210 (2000)、特開平8-217443、特開平8-260175)。

【0005】また、酸化亜鉛針状結晶を作製する手段もあって、例えば、"J. Crystal Growth, 102, 965, (1990)"に、金属亜鉛の気相酸化を用いてテトラポッド状の酸化亜鉛針状結晶を920℃で製造した事が報告されている。更に、"Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38(1999)pp.L586"に、大気開放型のCVD法を用いて直径1.5μmで、長さが100μmに達する酸化亜鉛の針状結晶が製造できる事を報告している。

【0006】また、基板上に亜鉛膜を形成してから加熱処理を行う事により酸化亜鉛膜を形成する事も可能である。亜鉛等の金属膜の基板への形成方法については、抵抗加熱等による真空蒸着法、スパッタ法、めっき等が挙げられるが、この中で特に亜鉛や錫や銅等の金属膜から金属ウィスカーを成長させた事が報告されている。電



気回路中の錫めっき層から錫ウィスカーが生じ、別のめっき層に付着、接触した原因で電気回路が短絡したり誤動作した事が報告されている。

【0007】電気回路に用いるめっきとしては、亜鉛、錫等の低融点重金属が多く用いられるが、温度、湿度等の環境の影響、めっき及び電気回路部品の残留応力の影響によって、めっき表面から針状結晶、つまりウィスカーが生じる事がある。このきっかけで、1952年頃から本格的に金属ウィスカーに関連した研究が色々となされてきた。他に、真空蒸着やスパッタ等により形成した亜鉛や錫等の金属膜から高い温度や湿度等を有する環境の下でウィスカーが生じた事も報告されている（結晶工学ハンドブック 共立出版株式会社 P.217、特開平10-244217号公報）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術の金属を加熱して気相中で酸化凝集させる方法では、針状結晶粉は合成されるが、基板上に針状結晶を成長させる事は出来なかった。又、上記有機物原料を用いた大気型開放型CVD法では、配向性を有する針状結晶膜を作製することはできるが、この製法で得られるのは基板がサファイア基板の場合で、直径が数 $\mu\text{m}$ 程度の酸化亜鉛針状結晶膜のみであり、又有機物原料を用いるのでコストが高いという問題点があった。

【0009】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたもので、その目的は、多種類の基板上に酸化亜鉛針状結晶を成長させることができ、しかも、低コストで製造できる酸化亜鉛針状結晶の製造方法を提供することにある。

【0010】又、本発明の別の目的は、成長密度や成長方向を制御させた酸化亜鉛針状結晶の製造方法を提供することにある。

【0011】更に、本発明の別の目的は、酸化亜鉛針状結晶、及びそれを用いた光電変換装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化亜鉛針状結晶は、上記課題を解決するため、亜鉛板又は表面に亜鉛膜が形成された基板上に成長していることを特徴とする。

【0013】また、本発明の酸化亜鉛針状結晶の製造方法は、基板上に酸化亜鉛針状結晶を成長させて酸化亜鉛針状結晶を製造する製造方法において、前記基体は亜鉛もしくは基体表面に亜鉛膜が形成され、前記基体を酸化性雰囲気ガスの下で熱処理する事により、前記基体表面に酸化亜鉛針状結晶を成長させる事の特徴とする。

【0014】更に、本発明の光電変換装置は、一對の基板間に、n型の電荷輸送層、光吸収層、p型の電荷輸送層を有する光電変換装置において、上記酸化亜鉛針状結晶が、前記n型の電荷輸送層として用いられていること

を特徴とする。

【0015】上記酸化亜鉛針状結晶において、針状結晶の直径が5nm以上1 $\mu\text{m}$ 以下であり、アスペクト比が10以上である酸化亜鉛針状結晶が好ましい。又、70%以上の針状結晶の軸が基板に対して60°以上立っている酸化亜鉛針状結晶が好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。まず、本発明における酸化亜鉛針状結晶の製造方法の主な特徴は、亜鉛を酸化させる雰囲気ガス中で亜鉛板又は亜鉛膜を形成した基体の熱処理を行う事により、亜鉛板の表面又は亜鉛膜の表面から酸化亜鉛針状結晶を成長させることである。また、本発明における光電変換装置の主な特徴は、電子やホール線の授受及び移動がスムーズに行うことが可能な酸化亜鉛針状結晶を電子移動型の電荷輸送層に用いる事である。

【0017】まず、本発明の酸化亜鉛針状結晶について説明する。針状結晶とは所謂ウィスカーであり、欠陥の無い針状単結晶もしくは螺旋転移等を含んだ針状結晶の事を指す。更に、図1(a)に示すように針状結晶はテトラポッド状を含む1点より多数の針状結晶が成長したもの、図1(b)に示すように樹枝状に形成されたもの、或いは図1(c)に示すように折れ線状に成長したものも含まれる。

【0018】また、針状結晶は円柱及び円錐、円錐で先端が平坦なものや先端が尖っているもの等全て含まれる。更に、三角錐、四角錐、六角錐、それ以外の多角錐状やその多角錐の先端が平坦なもの、又、三角柱、四角柱、六角柱、それ以外の多角柱状、あるいは先端が尖った三角柱、四角柱、六角柱、それ以外の多角柱状やその先端が平坦なもの等も含まれ、更に、これらの折れ線状構造も含まれるが、酸化亜鉛針状結晶の断面の形状は六角形になりやすい傾向がある。

【0019】更に、生成された酸化亜鉛針状結晶のアスペクト比は光電変換装置等のラフネスファクターの大きいものや、より細いものが好まれる場合に10以上、更に100以上が好ましく、針状結晶の横切断面の重心を通る最小長さも1 $\mu\text{m}$ 以下である事、出来れば100nm以下、更に50nm以下が好ましい。更に、結晶性を高めるために針状結晶をc軸配向させる事が好ましい。ここで、アスペクト比とは針状結晶の横切断面が円形又は円形に近い状態の形状の場合は直径に対する長さの比率をいい、針状結晶の横切断面が六角形等の角形の場合は切断面の重心を通る最小長さに対する長さの比率をいうものとする。

【0020】次に、酸化亜鉛針状結晶を成長させる場合に用いる亜鉛膜の形成方法について説明する。本実施形態における亜鉛膜を形成する方法としては色々あるが、ここでは亜鉛膜を形成するのに適するめっきの亜鉛

膜の形成方法を挙げて、以下に詳しく説明する。

【0021】亜鉛めっきについては、電気めっき法、溶融めっき法、シエラダイジング法等が挙げられるが、本実施形態における亜鉛めっきについては、十分な膜厚のある亜鉛膜を形成するのに適する電気めっき法を採用する。これは、2電極を使用して、少なくとも亜鉛イオンが含有された電解液に電極基板を浸して電位を印加する事により亜鉛膜を作製するものである。この場合のめっき浴としては、例えば、シアンイオンを取り除いたジネクト俗やシアン化物のアルカリ性浴や酸性塩化亜鉛浴等が挙げられる。

【0022】図2は2電極でめっきを行う作製装置の例を示す。この作製装置は、アノード極21、カソード極22をピーカー24中の電解液(めっき浴)23に浸して定電流を流す事により、カソード極22である導電性基板上に亜鉛膜を形成する。この作製条件としては、少なくとも亜鉛塩が含有された電解質及びその電解質濃度、IPAや水等の電解溶媒、電解電流密度、電解液の温度、電気めっき時間、電解液の対流条件等を変えれば良い。

【0023】例えば、シアン化物浴を電解液に用いて亜鉛膜を作製する場合は、そのめっき浴の組成として、例えば、酸化亜鉛は0.455mol/L~0.577mol/L、亜鉛は0.459mol/L~0.573mol/L、シアン化ナトリウムは1.53mol/L~2.14mol/L、水酸化ナトリウムは1.87mol/L~2.25mol/Lが好ましい。pHは13~15に調整するのが好ましい。又、電気めっきの条件としては、電解電流密度は5mA/cm<sup>2</sup>~80mA/cm<sup>2</sup>が好ましい。更に、電解溶媒として水を用いた場合、電解液温度はマントルヒーター25を用いて25℃~30℃に設定する事が好ましい。作製条件によって亜鉛膜の表面上に100nm以下の径の亜鉛突起が存在する事もあるが、これは酸化亜鉛針状結晶の成長開始点となる事がある。

【0024】次に、酸化亜鉛針状結晶を成長させるための亜鉛膜(又は亜鉛板)の熱処理方法について説明する。図3は熱処理による酸化亜鉛針状結晶の製造装置の一例を示す。本実施形態の亜鉛板又は亜鉛膜を酸化させる雰囲気ガス中で熱処理を行う熱処理方法を図3を用いて詳しく説明する。まず、電気炉17に石英管等の反応管13を差し込み、更にその反応管13の中に基板11を保持する基板ホルダー12を設置する。また、反応管13の左側の端に二本のガス導入ライン14、15を設置し、右側の端にガス排気ライン16を設置する。基板11は亜鉛板又は基板上に亜鉛膜が形成されたものである。

【0025】また、図3では図示していないが、反応管13から排気を行う真空排気系、温度を制御する制御装置、熱電対、酸化性ガス、不活性ガス等を反応管13に流入させるガスボンベ等を備えている。ガス導入ラインA14は酸素等の酸化性ガスを、ガス導入ラインB15

はアルゴンや窒素等の不活性ガスを流入させるのに用いるものである。まず、反応管13中のガスをガス排気ライン16より真空排気を行う。

【0026】次に、ガス導入ラインA14を通して、例えば、酸素ガスを流入させ、そのキャリアガスの流入量を数ml/min~数l/minに設定する。この条件で反応管13内の所望通りの酸素分圧に保持出来るようにガス排気ライン16より真空排気を行う。この状態で、ガス導入ラインB15を通して、例えば、アルゴンガスを反応管13に流入し、そのキャリアガスの流入量を数ml/min~数l/minに設定する。この条件で反応管13内の酸素分圧を含めた総圧力を1気圧に保持出来るようにガス排気ライン16より真空排気を行う。

【0027】次いで、電気炉17を用いて基板11を熱処理する事により酸化亜鉛針状結晶を成長させる方法について説明するが、本実施形態においては、同一温度における熱処理を行う成長、低温度且つ低酸素圧における熱処理と高温度における熱処理を順次に行う二段階成長の2種類の製造方法を挙げて説明する。まず、同一温度における熱処理の酸化亜鉛針状結晶の成長については、亜鉛板もしくは亜鉛膜が形成された基板から酸化亜鉛針状結晶を成長させるのに最適な酸素分圧、熱処理温度を設定する。

【0028】また、酸素以外のガス種類を選択し、反応管13に1気圧まで流入させるが、ここでは特にアルゴンガス等の不活性ガスが好ましい。又、この場合は酸素分圧が0.01Pa以上10000Pa以下である事が好ましいが、特に10Pa以上1000Pa以下である事が好ましい。次に、電気炉17を用いて加熱する事により、亜鉛板もしくは亜鉛膜が形成された基板13を400℃以上800℃以下に保持し、基板11から酸化亜鉛針状結晶を成長させる事が可能であるが、この成長温度は特に450℃以上600℃以下が好ましい。この熱処理を数分~数時間行い、その後、温度を下げて基板11を取り出す。以上の方法で図4

(a)或いは図4(b)に示す様な酸化亜鉛針状結晶が基板11から高密度に細長く成長する。

【0029】次に、前述のように低温度且つ低酸素圧における熱処理(以下、一段階目の熱処理と記載する)と高温度における熱処理(以下、二段階目の熱処理と記載する)を順次に行う二段階成長について説明する。一段階目の熱処理とは、低温度且つ低酸素圧の条件の下で酸化亜鉛針状結晶の成長開始部位を作製する目的で行う熱処理の事であり、二段階目の熱処理とは高温度の条件の下で前記成長開始部位から酸化亜鉛針状結晶を成長させる目的で行う熱処理の事である。

【0030】更に、二段階成長の条件についてであるが、亜鉛板もしくは亜鉛膜が形成された基板から酸化亜鉛針状結晶を成長させるのに最適な酸素分圧、熱処理温度を設定する。又、酸素以外のガス種類を選択し、反応管に1気圧まで流入させるが、ここでは特にアルゴンガ

ス等の不活性ガスが好ましい。一段階目の熱処理においては、亜鉛板もしくは亜鉛膜が形成された基板11を500°C以上550°C以下に保持し、酸素分圧は0.01Pa以上10Pa以下に保持する。この条件の下で一段階目の熱処理を数分〜数時間行う事により、基板11から直径が数10nm以上50nm以下であり、アスペクト比が10以上である酸化亜鉛針状結晶が成長し、本発明における酸化亜鉛針状結晶の成長開始部位となる。

【0031】続いて、二段階目の熱処理を行う。熱処理過程においては、反応管13内の雰囲気ガスは一段階目と同様にアルゴンガス等の不活性ガスを用いて1気圧に設定し、酸素分圧は100Pa以上10000Pa以下の範囲に設定する。熱処理温度については、500°C以上600°C以下に保持し、数分〜数時間熱処理を行う。この方法で図4

(a)、(b)に示す様な酸化亜鉛針状結晶が基板11から高密度に基板から細長く成長する。数10〜数100nm径の酸化亜鉛針状結晶を高密度に成長させるには、結晶成長の開始部位の表面密度が $10^8/\text{cm}^2$ 以上、且つ $10^{12}/\text{cm}^2$ 以下である事が好ましい。

【0032】又、基板としては加熱に耐えられるものならば特に制限はなく、目的に応じて選択可能である。例えば、ガラスやSi等の半導体基板、MgOやサファイア等の酸化物単結晶、もしくは焼結基板等が使用可能であり、勿論その上に導電層を設けた基板でも良い。また、基板形状は板状に限るものではなく、円筒状のものやカブトンの様なテープ状のものでも構わない。

【0033】次に、酸化亜鉛針状結晶を用いた光電変換装置について説明する。図5は本実施形態における光電変換装置の構成例を示す。図5において、54は電極付き基板、51は酸化亜鉛針状結晶、52は酸化亜鉛針状結晶51の表面に隣接して形成された光吸収層、53はp型の電荷輸送層、55は電極付き基板である。電極付き基板54、55は、例えば、透明電極が設けられたガラス基板からなる。酸化亜鉛針状結晶51は前述のような製造方法で製造したものであり、n型の電荷輸送層として用いたものである。

【0034】ここで、本発明による酸化亜鉛針状結晶51とGraetzel型セルの微粒子結晶層を比較すると、酸化亜鉛針状結晶51の方が光励起により生成した電子やホールが集電極へ移動するまでに粒界により散乱される確率が少ない。また、亜鉛膜から酸化亜鉛針状結晶51が成長した為に粒界が生じにくく、電子やホールの授受や移動がスムーズになっている。更に、最小径が細くてアスペクト比が大きい為に、単結晶状態においても酸化亜鉛針状結晶51の表面積が大きくなる。

【0035】また、酸化亜鉛針状結晶51の空隙が比較的直線的であるので、p型の電荷輸送層53として機能する電解質やp型半導体を充填するのに都合が良い。即ち、電解質の場合にはヨウ素イオン等の拡散が速く、酸化亜鉛針状結晶51の空隙への染み込みが早い。又、p

型の電荷輸送層53がCuIやCu<sub>2</sub>O等の様な固体の場合でも、酸化亜鉛針状結晶51の空隙の深くまで素早く充填する事が出来る。又、酸化亜鉛針状結晶51の最小径は50nm以下であり、且つアスペクト比は100以上である事が好ましい。又、この酸化亜鉛針状結晶の70%以上が基板に対して60度以上立っている事が好ましい。

【0036】更に、本発明による酸化亜鉛針状結晶を電気を流す素子に用いる場合には、基板表面に導電層があった方が好ましい。特に、光電変換素子に用いる場合には基板及び基板表面の導電層は透明であった方が好ましい。この場合の導電層としてはITOやn型にドーパされた酸化錫や酸化亜鉛等が好ましい。

【0037】また、p型の電荷輸送層については、酸化亜鉛針状結晶51をn型の電荷輸送層に用いた場合、色素等の光吸収層52を挟んでp型の電荷輸送層53を作製する必要がある。p型の電荷輸送層53には湿式太陽電池と同様にI<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>やBr<sup>-</sup>/Br<sub>2</sub><sup>-</sup>等のレドックス対を利用するのが好ましい。又、レドックスを用いる場合でも単純な溶液系のみでなく、カーボンパウダーを保持材にしたり、電解質をゲル化する方法がある。更に、熔融塩やイオン伝導性ポリマーを用いる方法もある。また、電子(ホール)を輸送する方法として電界重合有機ポリマーやCuI、CuSCN、Cu<sub>2</sub>O、NiO等のp型半導体を用いる事も出来る。

【0038】p型の電荷輸送層53は表面上に光吸収層52が形成された酸化亜鉛針状結晶51中の空隙に入り込む必要がある為、電荷輸送層53を作製する際に、液体や高分子等に利用できる浸透法や、固体の電荷輸送層53に利用できる電着、CVD法等が適している。

【0039】電極については、p型電荷輸送層53、酸化亜鉛針状結晶51に隣接するように電極が設けられる。電極はこれらの層の外側の全面に設けてもよいし、一部に設けてもよい。p型電荷輸送層53が固体でない場合、p型電荷輸送層53を保持するという観点から全面に電極を設けた方がよい。電荷輸送層に隣接する電極の表面には、例えば、レドックス対の還元を効率よく行わせる為にPt、C等の触媒を設けておく事が好ましい。

【0040】光入射側の電極としては、インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーパしたもの等からなる透明電極を好適に用いることができる。光入射側の電極に接する電荷輸送層の抵抗が十分低い場合には、光入射側の電極として部分的な電極、例えばフィンガー電極等を設ける事も可能である。光入射側とはならない電極は、Cu、Ag、Al等からなる金属電極を好適に用いることができる。

【0041】また、基板については、基板の材質、厚さは、光起電力装置に要求される耐久性に応じて適宜設計する事が出来る。光入射側の基板は透光性である限り、ガラス基板、プラスチック基板等を好適に用いることができる。光入射側とはならない基板としては、金属基

板、セラミック基板等を適宜用いる事が出来る。光入射側の基板の表面には、 $\text{SiO}_2$  等からなる反射防止膜を設ける事が好ましい。

【0042】なお、前述した電極に基板としての機能を兼ねさせる事により、電極とは別部材の基板を設けないようにしても良い。

【0043】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。実施例1～3では酸化亜鉛針状結晶を作製し、実施例4では光電変換装置を作製した。

【0044】（実施例1）実施例1では、図3の装置を用いて熱処理により亜鉛板から酸化亜鉛針状結晶を成長させた例を説明する。まず、図3に示す製造装置において電気炉17に反応管13を差し込み、更にその反応管13の中に基板（亜鉛板）11を保持する基板ホルダー12を設置した。反応管13の左側の端に二本のガス導入ラインを設置し、右側の端にガス排気ライン16を設置した。また、ガス導入ラインA14は酸素ガスを、ガス導入ラインB15はアルゴンガスを流入させるのに用い、反応管13中のガスをガス排気ライン16より排気し、反応管13内の総圧力を1Pa以下まで真空排気した。

【0045】次に、ガス導入ラインA14を通して酸素ガスを流入させ、そのキャリアガスの流入量を100ml/minに設定した。この条件で反応管13内の酸素分圧を100Paに保持出来るようにガス排気ライン16より真空排気を行いながら調整した。更に、この状態でガス導入ラインB15を通してアルゴンガスも反応管13に流入させ、反応管13内の酸素分圧を含めた総圧力を1気圧に保持出来るようにガス導入ラインB15のキャリアガス流量を調整した。

【0046】次いで、電気炉17を用いて亜鉛板11を600℃に保持し、この状態で熱処理を1時間行った。この後、その温度を下げて亜鉛板11を反応管13から取り出した。

【0047】取り出した亜鉛板11をFE-SEM（Field Emission - Scanning Electron Microscope：電界放出走査型電子顕微鏡）で観察したところ、亜鉛板11の表面に図4（a）、（b）に示す様な酸化亜鉛針状結晶が成長していた。この時の針状結晶の直径は20～200nmであり、根元付近の方が先端付近より針状結晶の太さは若干太かった。又、酸化亜鉛針状結晶の長さは5～20μmであり、その酸化亜鉛針状結晶の70%以上は基板11に対して60度以上立っていた。

【0048】また、この条件を元にして基板温度、酸素分圧、反応管内圧力を変化させた結果、基板温度は400℃以上800℃以下、基板近傍での酸素分圧は100Pa以上1000Pa以下、反応管の全圧力は1000Pa以上100000Pa以下で、直径200nm以下でアスペクト比が10以上の良好な酸化亜鉛針状結晶が得られた。又、その酸化亜鉛針

状結晶の70%以上は基板11に対して60度以上立っていた。

【0049】（実施例2）実施例2では、亜鉛膜が亜鉛めっきにより形成された基板を熱処理する事により酸化亜鉛針状結晶を成長させた例について説明する。実施例2における亜鉛めっきについては、図2の作製装置を用いて十分な膜厚のある亜鉛膜を形成するのに適する電気めっき法を採用した。これは、2電極を使用して、少なくとも亜鉛イオンが含有された電解液に電極基板を浸して電位を印加する事により亜鉛膜を作製する方法である。

【0050】図2の作製装置では、前述のようにアノード極21、カソード極22をピーカー24中の電解液23に浸して定電流を流す事により、カソード極22である導電性基板上に亜鉛膜が形成する。この作製条件として、少なくとも亜鉛塩が含有された電解質及びその電解質濃度、IPAや水等の電解溶媒、電解電流密度、電解液の温度、電気めっき時間、電解液の対流条件等を変えれば良い。

【0051】本実施例では、めっき浴の組成として、0.577mol/Lの酸化亜鉛、0.573mol/Lの亜鉛、2.14mol/Lのシアン化ナトリウムの混合液に2.25mol/Lの水酸化ナトリウムを添加し、pHは13～15に調整した。この電解液23をマントルヒーター24を用いて25℃～30℃に設定し、導電性ガラス基板（Fドーパ $\text{SnO}_2$ 、10Ω/□）をカソード極22、亜鉛板をアノード極21としてその電解液23に浸した。更に、60mA/cm<sup>2</sup>の電解電流を800秒間流し、導電性ガラス基板上に膜厚約20μmの亜鉛膜を形成した。その亜鉛膜表面上には100nm以下の径の突起が多く存在していた。

【0052】続いて、実施例1と同様に図3に示す熱処理による酸化亜鉛針状結晶の製造装置を用いて熱処理を行った。まず、電気炉17に差し込んだ反応管13の中に亜鉛膜を形成した基板11を保持した基板ホルダー12を設置し、ガス導入ラインA14は酸素ガスを、ガス導入ラインB15はアルゴンガスを流入させるのに用いた。まず、反応管13中のガスをガス排気ライン16より排気し反応管13内の総圧力を1Pa以下まで真空排気した。

【0053】次に、ガス導入ラインA14を通して酸素ガスを流入させ、そのキャリアガスの流入量を100ml/minに設定した。この条件で反応管13内の酸素分圧を100Paに保持出来るようにガス排気ライン16より真空排気を行いながら調整した。この状態で、ガス導入ラインB15を通してアルゴンガスも反応管13に流入させ、反応管13内の酸素分圧を含めた総圧力を1気圧に保持出来るようにガス導入ラインB15のキャリアガス流量を調整した。次に、電気炉17を用いて前記基板11を600℃に保持し、この状態で熱処理を1時間行った。この後、その温度を下げて基板11を反応管13から取り

出した。

【0054】取り出した基板11をFE-SEMで観察したところ、基板11表面上に図4(a)、(b)に示す様な酸化亜鉛針状結晶が成長していたが、開始点である100nm以下の径の突起から成長していた酸化亜鉛針状結晶もみられた。この時の針状結晶の直径は20~200nmであり、根元付近の方が先端付近より針状結晶の太さは若干太かった。又、その酸化亜鉛針状結晶の長さは10~30μmであり、その70%以上は基板11に対して60度以上立っていた。

【0055】又、この条件を元にして基板温度、酸素分圧、反応管内圧力を変化させた結果、基板温度は400℃以上650℃以下、基板近傍での酸素分圧は100Pa以上1000Pa以下、反応容器の圧力は1000Pa以上100000Pa以下で、直径200nm以下でアスペクト比が10以上の良好な酸化亜鉛針状結晶が得られた。又、その酸化亜鉛針状結晶の70%以上は基板11に対して60度以上立っていた。

【0056】(実施例3) 実施例3では、二段階成長を用いた熱処理により亜鉛板から酸化亜鉛針状結晶を成長させた例について説明する。図3の製造装置において電気炉17に反応管13を差し込み、更にその反応管13の中に亜鉛板11を保持した基板ホルダー12を設置した。反応管13の左側の端に二本のガス導入ラインを設置し、右側の端にガス排気ライン16を設置した。

【0057】また、図3では図示していないが、反応管13から排気を行う真空排気系、温度を制御する制御装置、熱電対、酸化性ガス、不活性ガス等を反応管13に流入させるガスボンベ等を備えている。ガス導入ラインA14は酸素ガスを、ガス導入ラインB15はアルゴンガスを流入させるのに用いた。まず、反応管13中のガスをガス排気ライン16より排気し反応管13内の総圧力を1Pa以下まで真空排気した。

【0058】続いて、ガス導入ラインA14を通して酸素ガスを流入させ、そのキャリアガスの流入量を100ml/minに設定し、この条件で反応管13内の酸素分圧を1Paに保持出来るようにガス排気ライン16より真空排気を行いながら調整した。この状態で、ガス導入ラインB15を通してアルゴンガスも反応管13に流入させ、反応管内の酸素分圧を含めた総圧力を1気圧に保持出来るようにガス導入ラインB15のキャリアガス流量を調整した。

【0059】この条件の下で、まず、亜鉛板11を500℃まで加熱し、一段階目の熱処理を10分間行った。この時、基板11から直径が10nm以上50nm以下でアスペクト比が10以上である酸化亜鉛針状結晶が成長していた。これを本発明における酸化亜鉛針状結晶の開始部位にした。この時は、結晶成長の開始部位の表面密度が $10^0/\text{cm}^2$ であった。

【0060】続いて、二段階目の熱処理を行う為に亜鉛板11の温度を下げてから、再び反応管13中のガスを

ガス排気ライン16より排気し、反応管13内の総圧力を1Pa以下まで真空排気した。又、ガス導入ラインA14を通して酸素ガスを流入させ、そのキャリアガスの流入量を100ml/minに設定し、この条件で反応管13内の酸素分圧を1000Paに保持出来るようにガス排気ライン16より真空排気を行いながら調整した。

【0061】この状態で、ガス導入ラインB15を通してアルゴンガスも反応管13に流入させ、反応管13内の酸素分圧を含めた総圧力を1気圧に保持出来るようにガス導入ラインB15のキャリアガス流量を調整した。この条件の下で亜鉛板11を600℃に保持し、二段階目の熱処理を1時間行った。この後、その温度を下げて亜鉛板11を反応管13から取り出した。

【0062】取り出した亜鉛板11をFE-SEMで観察したところ、亜鉛板11表面には図4(a)、(b)に示す様な酸化亜鉛針状結晶が成長していた。この時の針状結晶の直径は20~200nmであり、根元付近の方が先端付近より針状結晶の太さは若干太かった。又、その酸化亜鉛針状結晶の長さは5~20μmであり、その70%以上は基板11に対して60度以上立っていた。この時は、結晶成長の開始部位の表面密度が $10^0/\text{cm}^2$ であった。

【0063】又、この条件を元にして一段階目の熱処理における基板温度、酸素分圧、反応管内圧力を変化させた結果、基板温度は500℃以上550℃以下、基板近傍での酸素分圧は1Pa以上10Pa以下、反応容器の圧力は1000Pa以上100000Pa以下で、直径が10nm以上50nm以下でアスペクト比が10以上の良好な酸化亜鉛針状結晶が得られ、この酸化亜鉛針状結晶の密度は $10^0/\text{cm}^2$ 以上 $10^{12}/\text{cm}^2$ 以下であった。

【0064】続いて、二段階目の熱処理も行った結果、直径200nm以下でアスペクト比が10以上の良好な酸化亜鉛針状結晶が得られた。この時、その密度は $10^0/\text{cm}^2$ 以上 $10^{12}/\text{cm}^2$ 以下であった。又、その酸化亜鉛針状結晶の70%以上は基板11に対して60度以上立っていた。但し、二段階目の熱処理における条件は全て最初の二段階目の熱処理条件と同じである。

【0065】(実施例4) 実施例4では、本発明による酸化亜鉛針状結晶を図5のGraetzel型の光電変換装置に用いて光電変換装置を作製した例について説明する。まず、実施例2と同様に導電性ガラス基板(FドープSnO<sub>2</sub>、 $10\Omega/\square$ )にめっきにより亜鉛膜を形成し、その後、実施例2と同様に熱処理により酸化亜鉛針状結晶を成長させた。導電性ガラス基板とは、光電変換装置の一方のセル基板に相当し、例えば、図5の電極付き基板54に対応する。この基板を酸素ガスを100sccm流しながら450℃、1時間アニールを行い80℃まで降温した。

【0066】この基板を取り出し温度があまり下がらない内にRu錯体であるRu((bipy)(COOH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>を溶解させた蒸留エタノール中に浸して30分間保持した。その結果、酸化亜鉛針状結晶表面には色素が吸着した。この色

素は図5の光吸収層52に相当する。

【0067】一方、対極として、導電性ガラス（Fドーブ $\text{SnO}_2$ 、 $10\Omega/\square$ ）上に白金を1nmスパッタ成膜したものを用い、レドックス対は $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ を用いてセル作製を行った。この場合、対極としての導電性ガラスは、光電変換装置の他方側のセル基板に相当し、例えば、図5の電極付き基板55に対応する。レドックスの溶質はtetrapropylammonium iodide（0.46M）とヨウ素（0.06M）、溶媒はethylene carbonate（80vol%）とacetonitrile（20vol%）の混合液（図5の電荷輸送層53に相当）を用いた。この混合液を酸化亜鉛針状結晶が成長した基板と対極で挟んで図5に示す光電変換装置を作製した。

【0068】又、比較例として粒径約20nmのアナターゼ型を主成分とした $\text{TiO}_2$ 粉末を塗布、焼結させたものを用いて同様にセルを組み立てた。そして、紫外線カットフィルターを取り付けた500Wのキセノンランプ光を照射して光電変換反応による光電流の値を測定したところ、実施例4のセルの方が比較例に比べて単位色素量当たりの光電変換量が15%程度増加していた。

【0069】なお、本発明の酸化亜鉛針状結晶及びその製造方法は、光電変換装置以外にも例えば、エレクトロクロミック素子や電子源等の多方面に使用することが可能である。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、酸化亜鉛針状結晶を多種類の基板上に成長させることができ、低コストで酸化亜鉛針状結晶を作製することができる。また、成長密度や成長方向を制御することができる。更に、本発明の酸化亜鉛針状結晶を光電変換装置に

10

20

30

\* 上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る酸化亜鉛針状結晶の例を示す図である。

【図2】本発明に係る亜鉛めっきの作製装置の一例を示す図である。

【図3】本発明の酸化亜鉛針状結晶の製造方法に用いる製造装置の例を示す図である。

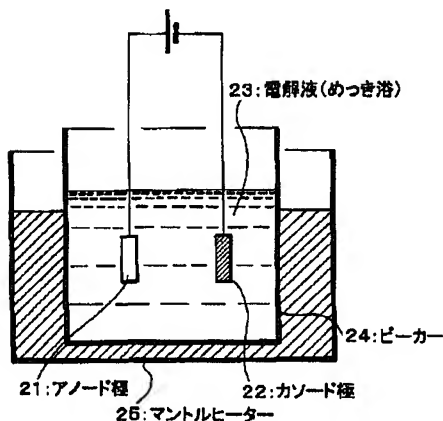
【図4】本発明の製造方法で製造した酸化亜鉛針状結晶の例を示す図である。

【図5】本発明の酸化亜鉛針状結晶を用いた光電変換装置の一例を示す断面図である。

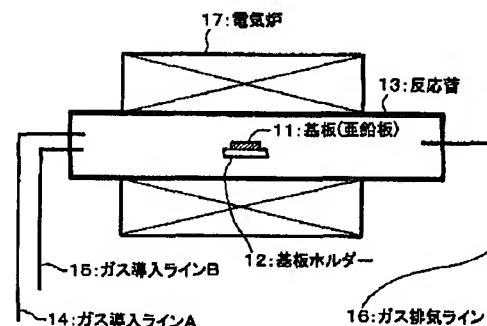
【符号の説明】

- 11 基板
- 12 基板ホルダー
- 13 反応管
- 14 ガス導入ラインA
- 15 ガス導入ラインB
- 16 ガス排気ライン
- 21 アノード極
- 22 カソード極
- 23 電解液（めっき浴）
- 24 ビーカー
- 25 マントルヒーター
- 41 酸化亜鉛針状結晶
- 51 酸化亜鉛針状結晶
- 52 光吸収層
- 53 電荷輸送層
- 54 電極付き基板
- 55 電極付き基板

【図2】

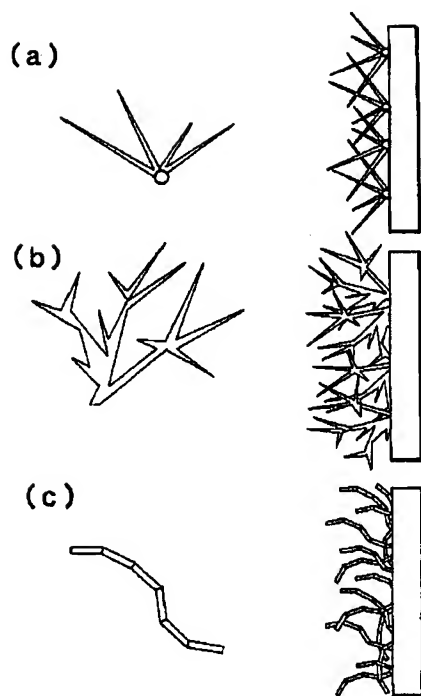


【図3】

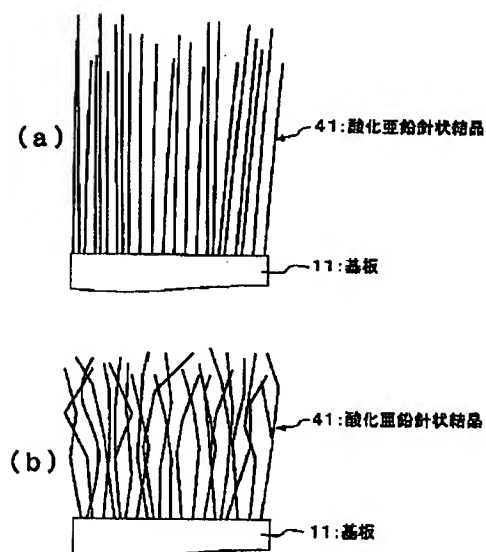




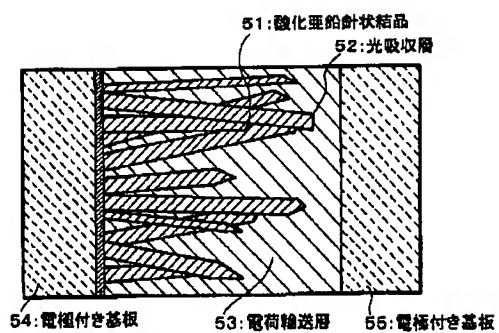
【図1】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA04 BB07 CA04 CA07 CA09  
ED06 HA05 JA05 JB07  
5F051 AA14

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成19年11月15日(2007.11.15)

【公開番号】特開2003-321299(P2003-321299A)

【公開日】平成15年11月11日(2003.11.11)

【出願番号】特願2002-124332(P2002-124332)

【国際特許分類】

C 3 0 B 29/62 (2006.01)

C 3 0 B 1/04 (2006.01)

H 0 1 L 31/04 (2006.01)

【F I】

C 3 0 B 29/62 D

C 3 0 B 1/04

H 0 1 L 31/04 Z

【手続補正書】

【提出日】平成19年10月1日(2007.10.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛板又は表面に亜鉛膜が形成された基板上に成長していることを特徴とする酸化亜鉛針状結晶。

【請求項2】 前記酸化亜鉛針状結晶の70%以上の軸が前記基板に対して60°以上立っている請求項1に記載の酸化亜鉛針状結晶。

【請求項3】 前記酸化亜鉛針状結晶は、直径が10nm以上1μm以下、アスペクト比が10以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の酸化亜鉛針状結晶。

【請求項4】 前記基板と前記酸化亜鉛針状結晶との間に導電層を有する事を特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶。

【請求項5】 前記導電層は透明電極であることを特徴とする請求項4に記載の酸化亜鉛針状結晶。

【請求項6】 基板上に酸化亜鉛針状結晶を成長させて酸化亜鉛針状結晶を製造する製造方法において、前記基板は亜鉛もしくは基板表面に亜鉛膜が形成され、前記基板を酸化性ガスの下で熱処理する事により、前記基板表面に酸化亜鉛針状結晶を成長させる事を特徴とする酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項7】 前記亜鉛板又は前記亜鉛膜を酸化させる雰囲気ガスにおいて、前記雰囲気ガス中に酸素を0.01Pa以上、10000Pa以下の分圧で含む事を特徴とする請求項6に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項8】 前記酸素分圧の範囲は10Pa以上、1000Pa以下である事を特徴とする請求項7に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項9】 前記亜鉛板もしくは前記亜鉛膜の熱処理温度は、400℃以上、800℃以下である事を特徴とする請求項6～8のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項10】 前記亜鉛板もしくは前記亜鉛膜の熱処理温度は450℃以上、600℃以下である事を特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項11】 前記亜鉛膜は、めっきにより前記基板上に形成されている事を特徴



とする請求項6～10のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項12】 前記亜鉛膜は、表面に100nm以下の径の亜鉛の突起を含む事を特徴とする請求項6～11のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項13】 前記酸化亜鉛針状結晶は、直径が10nm以上1μm以下、アスペクト比が10以上であることを特徴とする請求項6～12のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項14】 前記酸化亜鉛針状結晶の70%以上の軸が基板に対して60°以上立っていることを特徴とする請求項6～13のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項15】 前記熱処理は、同一温度で行うことを特徴とする請求項6～14のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶の製造方法。

【請求項16】 2つの基板の間に、n型の電荷輸送層、光吸収層、p型の電荷輸送層を有する光電変換装置において、請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化亜鉛針状結晶が、前記n型の電荷輸送層として用いられていることを特徴とする光電変換装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0012

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明の酸化亜鉛針状結晶は、亜鉛板又は表面に亜鉛膜が形成された基板上に成長していることを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0013

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0013】

また、本発明の酸化亜鉛針状結晶の製造方法は、基板上に酸化亜鉛針状結晶を成長させて酸化亜鉛針状結晶を製造する製造方法において、前記基板は亜鉛もしくは基板表面に亜鉛膜が形成され、前記基板を酸化性ガスの下で熱処理する事により、前記基板表面に酸化亜鉛針状結晶を成長させる事を特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0014

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0014】

更に、本発明の光電変換装置は、2つの基板の間に、n型の電荷輸送層、光吸収層、p型の電荷輸送層を有する光電変換装置において、上記酸化亜鉛針状結晶が、前記n型の電荷輸送層として用いられていることを特徴とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0015

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0015】

上記酸化亜鉛針状結晶において、針状結晶の直径が10nm以上1μm以下であり、アスペクト比が10以上である酸化亜鉛針状結晶が好ましい。また、70%以上の針状結晶

の軸が基板に対して  $60^\circ$  以上立っている酸化亜鉛針状結晶が好ましい。